

☐ JP07138433

WPIDS  
1995-228810-Full Text

**Polystyrene resin compsn. with improved heat resistance - comprising styrenic polymer of syndiotactic structure and phenolic antioxidant.**

Patent Number JP 07138433 A 30 May, 1995

***Abstract***

JP 07138433 A UPAB: 18 September, 1995

The compsn. comprises (A) 100 pts. weight of styrenic polymer having syndiotactic structure and (B) 0.005-5.0 pts. weight of a phenolic antioxidant.

The compsn. most pref. comprises (A) 100 pts. weight of a resin compsn. comprising (a) 1-99 weight % of styrenic polymer having syndiotactic structure and (b) 99-1 weight % of a thermoplastic resin and/or rubbery elastomer and (c) 0.1-10.0 weight % of polyphenylene ether and/or modified polyphenylene ether, and (B) 0.005-5.0 pts. weight of phenolic antioxidant based on 100 pts. weight of the total of the above resins.

USE - The compsn. is used for mfg. prods. requiring heat resistivity and durability at the same time, including parts of machines and electric appliances, film and fibres.

ADVANTAGE - The compsn. is improved remarkably in heat resistance and durability keeping water resistivity, impact resistivity and mechanical properties of a syndiotactic polystyrene. Dwg.0/0

***Assignee(s)***

(IDEK) IDEMITSU KOSAN CO LTD

***Application Information***

JP 1993-289290 18 November, 1993

***Priority Information***

JP 1993-289290 18 November, 1993

***Patent Information***

Number	Kind	Date	Application	Date
JP 07138433	A	30 May, 1995	JP 1993-289290	18 November, 1993

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開平 7 - 1 3 8 4 3 3

(43) 【公開日】

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 5 月 3 0 日

## Public Availability

(43) 【公開日】

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 5 月 3 0 日

## Technical

(54) 【発明の名称】

ポリスチレン系樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 25/04 KFY

LED

C08K 3/00 KFV

5/13

//C08L 25/04

71:12 )

【請求項の数】

5

【出願形態】

O L

【全頁数】

1 0

## Filing

【審査請求】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Patent Publication No. JP07-138433

(43) [Publication Date]

1995/05/30

(43) [Publication Date]

1995/05/30

(54) [Title of Invention]

POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 25/04 KFY

LED

C08K 3/00 KFV

5/13

C08L 25/04 /

71: 12)

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

10

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21) 【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平 5 - 2 8 9 2 9 0

Patent Application JP05-289290

(22) 【出願日】

(22) [Application Date]

平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 1 月 1 8 日

1993/09/18

**Parties****Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

0 0 0 1 8 3 6 4 6

000183646

【氏名又は名称】

[Name]

出光興産株式会社

**IDEMITSU KOSAN CO. LTD.**

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

Tokyo Prefecture, Chiyoda-ku, Marunouchi 3-1-1

**Inventors**

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

増山 明年

Masuyama Akitoshi

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市今津朝山 2 1 6

Chiba Prefecture, Ichihara City, Imadu Asayama 216

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

舟山 道夫

Shuuzan Michio

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市姉崎 7 2 8 - 6

Chiba Prefecture, Ichihara City, Anesaki 728 - 6

**Agents**

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s)]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

大谷 保

Ohtani Tamotsu

**Abstract**

(57) 【要約】

## 【目的】

優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度等を有するとともに、その成形品は長時間の高温での使用にも機械的強度の低下や色調の悪化等の劣化がほとんどない安定なポリスチレン樹脂樹脂組成物を提供することである。

## 【構成】

シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(SPS)に、必要に応じて(変性)ポリフェニレンエーテルや他の熱可塑性樹脂あるいはゴム状弾性体を配合するとともに、フェノール系酸化防止剤や無機充填剤を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物である。

**Claims**

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 100 重量部に(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物。

## 【請求項 2】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1~99 重量%及び(b)熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体 99~1 重量%からなる樹脂 100 重量部に、(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 99.9~90.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレンエーテル 0.1~10.0 重量%からなる樹脂 100 重量部に、(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物。

## 【請求項 4】

(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1~99 重量%及び(b)熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体 99~1 重量%からなる樹脂 100 重量部に対して(c)ポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレン

(57) [Abstract]

## [Objective]

The invention provides a stable polystyrene resin composition excelling in heat resistance, chemical resistance, mechanical strength, etc., and molded articles that do not show any degradation in mechanical strength or color even used under high temperature for longer duration.

## [Constitution]

Polystyrene resin composition is formed by blending syndiotactic styrene resin (SPS) with phenol antioxidant or inorganic filler along with (modified) polyphenylene ether or other thermoplastic resin, or rubber elastomer.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

Polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 100 parts by weight syndiotactic styrene resin (SPS) with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant.

## [Claim 2]

Polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 1 to 99% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (b) 99 to 1% by weight thermoplastic resin and /or rubber elastomer, with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant.

## [Claim 3]

Polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 99.9 to 90.0% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (c) 0.1 to 10.0% by weight polyphenylene ether and /or modified polyphenylene ether, with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant.

## [Claim 4]

Polystyrene resin composition is formed by blending (c) 0.1 to 10.0% by weight polyphenylene ether and /or modified polyphenylene ether to (A) (a) 1 to 99% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (b) 99 to 1% by weight thermoplastic resin and /or rubber elastomer, with (B) 0.005

エーテル 0.1~10.0 重量部を添加してなる樹脂 100 重量部に、(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1,2,3 または 4 に記載の樹脂組成物 100 重量部に対して(C)無機充填剤 1~350 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はポリスチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度等を有する樹脂組成物であって、比較的高温の熱成形においても機械的強度の低下、色調の悪化等の劣化がほとんど見られず、その成形品は長時間の高温での使用にも物性の変化がない安定なポリスチレン樹脂樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、SPS と略す場合がある。)は優れた耐熱性、耐薬品性、耐水性等を示し、種々の成形品の材料として利用されている。

【0003】

しかし、SPS は融点が従来の熱可塑性樹脂に比べて高温であるため、熱成形は高温で行われる。

SPS のみを比較的高い温度で熱成形すると、熱分解により分子量の低下が生ずる。

その結果、機械的強度の低下、色調の悪化等の樹脂の劣化の問題があった。

また、SPS は高い耐熱性を有するため、耐熱性が要求される成形品の材料として利用されているが、SPS のみの成形品では、長時間高温に晒されると、分子量が低下し、機械的強度の低下、色調の悪化などが生じ、耐熱性、耐久性が充分とは言えなかった。

to 5.0 parts by weight phenol antioxidant.

[Claim 5]

Polystyrene resin composition mentioned in claims 1, 2, 3, and 4, the blend amount of (C) inorganic filler is 1 to 350 parts by weight with respect to 100 parts by weight resin composition.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The invention relates to polystyrene resin composition. Specifically, it relates to the resin composition excelling in heat resistance, chemical resistance, mechanical strength, etc., and shows no degradation in mechanical strength or color when molded at comparatively high temperature. The molded articles do not show any change in the physical properties when used under high temperature for longer duration.

[0002]

[Prior Art]

Syndiotactic styrene polymer (hereinafter, abbreviated to SPS) excels in heat resistance, chemical resistance, water resistance, and is widely used as raw material for various molded articles.

[0003]

Since SPS has high melting point as compared to conventional thermoplastic resin, the thermal molding is carried out at high temperature.

When thermal molding of SPS is carried out at high temperature, the molecular weight decreases due to thermal decomposition.

As a result, there was a problem of low mechanical strength, deteriorated color of the resin.

In addition, since SPS has high heat resistance, it is widely used as raw material for molded articles. When molded articles of SPS were exposed to high temperature for long duration, decrease in molecular weight, low mechanical strength, deteriorated color was observed, and hence heat resistance and durability were inadequate.

【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者らは、SPS が有する優れた特性を保持しつつ、高温での熱成形や高温下で長時間の使用に適した耐熱性、耐久性等の改善されたSPS樹脂組成物を開発するために鋭意検討を行った。

【0005】

## 【課題を解決するための手段】

その結果、SPS あるいは SPS に他の樹脂を配合したものに特定の酸化防止剤を一定の範囲で配合することによって、耐熱性、耐久性等が著しく改善されたSPS樹脂組成物が得られることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】

すなわち、本発明は、(1)(A)(a)シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 (SPS) 100 重量部に (B) フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を提供し、また、(2)(A)(a)SPS 1~99 重量%及び(b)熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体 99~1 重量%からなる樹脂 100 重量部に、(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を提供し、さらに、(3)(A)(a)SPS 99.9~90.0 重量%及び(c)ポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレンエーテル 0.1~10.0 重量%からなる樹脂 100 重量部に、(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を提供するものであり、また(4)(A)(a)SPS 1~99 重量%及び(b)熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体 99~1 重量%からなる樹脂 100 重量部に対して(c)ポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレンエーテル 0.1~10.0 重量部を添加してなる樹脂組成物 100 重量部に(B)フェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を提供するものであり、更には(5)上記(1), (2), (3)または(4)の樹脂組成物 100 重量部に対し、(C)無機充填剤 1~350 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

[0004]

## [Problems to be Solved by the Invention]

The inventor carried out a research in order to develop a SPS resin composition with improved heat resistance, durability, etc. that are suitable for high temperature or molding at high temperature while preserving the outstanding properties of SPS.

[0005]

## [Means to Solve the Problems]

As a result, SPS resin composition with improved heat resistance, durability, etc. was developed by blending with specific amount of specific antioxidant.

The invention was completed on the basis of the information.

[0006]

In other words, (1) polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 100 parts by weight syndiotactic styrene resin (SPS) with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant, (2) polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 1 to 99% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (b) 99 to 1% by weight thermoplastic resin and /or rubber elastomer, with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant, (3) polystyrene resin composition is formed by blending (A) (a) 99.9 to 90.0% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (c) 0.1 to 10.0% by weight polyphenylene ether and /or modified polyphenylene ether, with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant, and (4) polystyrene resin composition is formed by blending (c) 0.1 to 10.0% by weight polyphenylene ether and /or modified polyphenylene ether to (A) (a) 1 to 99% by weight syndiotactic styrene resin (SPS) and (b) 99 to 1% by weight thermoplastic resin and /or rubber elastomer, with (B) 0.005 to 5.0 parts by weight phenol antioxidant. Moreover, (5) the resin composition mentioned claims 1, 2, 3, and 4, the blend amount of (C) inorganic filler is 1 to 350 parts by weight with respect to 100 parts by weight resin composition.

【0007】

本発明の樹脂組成物において、樹脂(A)は、(a)成分としては SPS、(b)成分としての熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体、また(c)成分としてのポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレンエーテルである。

ここで(a)成分としての SPS、即ちシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C}$ -NMR 法)により定量される。

$^{13}\text{C}$ -NMR 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッド、5 個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで 75%以上、好ましくは 85%以上、若しくはラセミペンタッドで 30%以上、好ましくは 50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。

なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリ-ブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。

また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0008】

これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレ

[0007]

In the resin composition, the resin (A) is comprised of SPS as component (a), thermoplastic resin and/or rubber elastomer as component (b), and polyphenylene ether and or modified polyphenylene ether as component (c).

The syndiotactic structure in syndiotactic styrene polymer is a three dimensional structure. In other words, compound possessing three-dimensional structure where phenyl group or substituted phenyl groups are placed on the opposite side alternately in the molecular chain formed by carbon-carbon bond. The tacticity can be determined by nuclear magnetic resonance method ( $^{13}\text{C}$ -NMR method) by isotopic carbon.

Nuclear Magnetic Resonance method( $^{13}\text{C}$  - NMR method) determines the existing ratio of constitutional block of successive units, such as diode in case of 2 units, triode when 3 units and pentad for 5 units. In the invention, it is desirable to use syndiotactic styrene resin having syndiotacticity atleast 75%, preferably atleast 85% in case of racemic diode, and atleast 30%, preferably atleast 50% in case of racemic pentad. The examples of syndiotactic styrene polymer are polystyrene, poly(alkylstyrene), poly(halogenated styrene), poly(halogenated alkylstyrene), poly(vinyl benzoate ester), their hydrogenated products and mixtures, or copolymers of mainly these components.

Furthermore, poly(methylstyrene), poly(ethyl styrene), poly(isopropyl styrene), poly(tertiary butyl styrene), poly(phenylstyrene), poly(vinyl naphthalene), poly(vinyl styrene), etc. are used as poly(alkyl styrene), and poly(chlorostyrene), poly(bromostyrene), poly(fluorostyrene), etc. as poly(halogenated styrene)

In addition, poly(halogenated alkylstyrene) is poly(chloromethyl styrene), etc, and poly(alkoxy styrene) are poly(methoxy styrene), poly(ethoxy styrene), etc.

[0008]

The preferred styrene compound are polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly(m-methylstyrene), poly(p- tertiary butyl

ン), ポリ(m-メチルスチレン), ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン), ポリ(p-クロロスチレン), ポリ(m-クロロスチレン), ポリ(p-フルオロスチレン), 水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0009】

このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が好ましくは 10000 以上、より好ましくは 50000 以上である。

さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。

ここで、重量平均分子量が 10000 未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、機械的強度等の力学的物性が低下する場合があり好ましくない。

#### 【0010】

このような SPS は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭 62-187708 号公報)。

また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平 1-46912 号公報、上記水素化重合体は特開平 1-178505 号公報記載の方法などにより得ることができる。

#### 【0011】

また、上記(a)成分としては官能基をもつシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を使用することもできる。

ここで、官能基をもつシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、前記のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を変性したものであって、例えば(1)重合時の共重合反応による官能基の導入、(2)重合反応停止時における官能基の導入、(3)前記(1)または(2)の官能基を利用したグラフト化等によって得られるが、これらの方法に限定されるものではない。

styrene), poly(p- chlorostyrene), poly(m-chlorostyrene), poly(p- fluorostyrene), hydrogenated polystyrene, and copolymers having these structural units.

Furthermore, these can be used independently or in combination.

#### [0009]

The weight average molecular weight of styrene polymer is atleast 10,000, preferably atleast 50,000.

Furthermore, there are no limitations regarding molecular weight distribution, it is possible to cover various things.

If weight average molecular weight is less than 10,000, the thermal and mechanical properties of the composition or molded article are affected, and hence not preferred.

#### [0010]

Such kind of syndiotactic styrene polymer can be prepared by polymerizing styrene monomer in the presence of inert hydrocarbon solvent or in the absence of solvent, and using catalyst aluminosilane which is a condensation compound of titanium compound and water and trialkyl aluminum (patent no. 62-187708).

In addition, poly(halogenated alkyl styrene) can be obtained by the method mentioned in patent no. 01-146912, the above mentioned hydrogenated polymer by the method mentioned in patent no. 01-178505.

#### [0011]

In addition, syndiotactic styrene polymer having functional group can be used as component (a).

Here, syndiotactic styrene polymer having functional group is the modified syndiotactic styrene polymer, e.g., (1) introduction of functional group by copolymerization reaction during polymerization, (2) introduction of functional group during the termination of polymerization reaction, and (3) grafting using above mentioned (1) or (2) functional group. The method is not restricted.



また、変性率については特に制限されるものではない。

【0012】

次いで、本発明において(b)成分は、熱可塑性樹脂及び/またはゴム状弾性体である。

ここで熱可塑性樹脂としては、上記(a)成分及び以下に述べる(c)成分以外のものであって、特に制限なく種々の熱可塑性樹脂を使用することができる。

具体的には、アタクチック構造のポリスチレン、アイソタクチック構造のポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系重合体;ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネートなどのポリエステル系樹脂;ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシメチレンなどのポリ(チオ)エーテル系樹脂;ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのスルホン系樹脂;ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系重合体;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系重合体;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン等の含ハロゲンビニル化合物重合体;ポリアミド系樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、これらの樹脂を一種あるいは二種類以上組み合わせて使用しても良い。

【0013】

また(b)成分のゴム状弾性体は、例えばスチレン-ブチルアクリレート共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンランダム共

In addition, there are no restrictions regarding modification%.

【0012】

Next, thermoplastic resin and/or rubber elastomer is used as component (b).

As thermoplastic resin, above-mentioned component (a) and mentioned below other than component (c) can be used.

Concretely, styrene polymer, e.g., atactic polystyrene, isotactic polystyrene, AS resin, ABS resin, etc.; polyester resin, e.g., polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polycarbonate, etc.; poly (thio) ether resin, e.g., polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, polyoxymethylene, etc.; sulfone resin, e.g., polysulfone, polyether sulfone, etc.; acrylic polymer, e.g., polyacrylic acid, polyacrylate ester, polymethylmethacrylate, etc.; polyolefin polymer, e.g., polyethylene, polypropylene, polybutene, poly 4- methylpentene-1, ethylene-propylene copolymer, etc.; halogenated vinyl compound polymer, e.g., polyvinyl chloride, poly vinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, etc.; polyamide resin etc.

The thermoplastic resin can be used independently or in combination.

【0013】

In addition, the examples of component (b) rubber elastomer are styrene-butyl acrylate copolymer rubber, styrene-butadiene block copolymer (SBR ), hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEB ), styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS ), hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS ), styrene-isoprene block copolymer (SIR ), hydrogenated styrene-isoprene block copolymer (SEP ), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS ), hydrogenated styrene-isoprene-styrene block copolymer (SEPS ), styrene-butadiene random copolymer, hydrogenated styrene-butadiene random copolymer, styrene-ethylene-propylene random copolymer, styrene-ethylene-butylene random copolymer, or particle elastomer of core shell type, e.g., butadiene-acrylonitrile-styrene-core shell rubber

重合体、あるいはブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシエルゴム(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシエルゴム(MAS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレンコアシエルゴム(AABS)、ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(SBR)などのコアシエルタイプの粒子状弾性体、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプレン、ネオプレン、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、さらにはこれらのゴム状弾性体を変性剤により変性したゴムなどが挙げられる。

さらに、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-ビニルアセテート共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-無水マレイン酸-エチルメタクリレート共重合体、エチレン-無水マレイン酸-ビニルアセテート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのオレフィンと極性ビニルモノマーとの共重合体、塩素化ポリエチレン、ナイロン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、エポキシロヒドリンゴム、塩素化ゴムなどが挙げられる。

これらの中で、特に SEB, SEBS, SEPS, スチレン単位を含有するコアシエルゴムが好ましく用いられる。

ゴム状弾性体としては、これらの一種類あるいは二種類以上を組み合わせ使用しても良い。

本発明の樹脂組成物では、(b)成分として、上記の熱可塑性樹脂とゴム状弾性体の両方あるいはいずれか一方を含有するものである。

【0014】

(ABS), methyl methacrylate-butadiene-styrene-core shell rubber (MBS), methyl methacrylate-butyl acrylate-styrene-core shell rubber (MAS), octyl acrylate-butadiene-styrene-core shell rubber (MABS), alkyl acrylate-butadiene-acrylonitrile-styrene core shell rubber (AABS), butadiene-styrene-core shell rubber (SBR), natural rubber, polybutadiene, polyisoprene, polyisobutylene, neoprene, silicone rubber, ethylene propylene rubber of or other core shell type (EPR), ethylene propylene diene rubber (EPDM). Furthermore, these elastomer can be modified by a modifier.

Furthermore, copolymer of olefin and polar vinyl monomer, e.g., ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate-methyl acrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate-ethyl methacrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate-vinyl acetate copolymer, ethylene-maleic anhydride copolymer, ethylene-maleic anhydride-methyl methacrylate copolymer, ethylene-maleic anhydride-ethyl methacrylate copolymer, ethylene-maleic anhydride-vinyl acetate copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-methyl acrylate copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer, chlorinated polyethylene, nylon elastomer, polyester elastomer, urethane elastomer, polysulfide rubber, thiokol rubber, acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, chlorinated rubber etc. are also listed.

Among these, core shell rubber containing SEB, SEBS, SEPS, and styrene unit are preferred.

The rubber elastomer can be used independently or in combination.

In the resin composition, as component (b), the above mentioned thermoplastic resin and rubber elastomer, or substance containing only one component can be used.

【0014】

次に、本発明の樹脂組成物において、(c)成分は、ポリフェニレンエーテル及び/または変性ポリフェニレンエーテルである。

ここで、ポリフェニレンエーテルは、公知の化合物であり、米国特許第 3,306,874 号、同 3,306,875 号、同 3,257,357 号及び同 3,257,358 号の各明細書を参照することができる。

ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の二箇所もしくは三箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。

ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。

具体的には、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-プロモ-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-プロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)及びポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などが挙げられる。

#### 【0015】

また、例えば前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。

Next, as component (c), polyphenylene ether and/or modified polyphenylene ether can be used in the resin composition.

Polyphenylene ether is a well-known compound, and it can be referred from U.S. Patent 3,306,874, 3,306,875, 3,257,357, and 3,257,358.

Polyphenylene ether is, generally, prepared by oxidative coupling reaction that forms homopolymer or copolymer in the presence of copper amine complex, and at least one kind of phenol compound substituted at two or three places.

Here, copper amine complex is derived from primary, secondary or tertiary amine.

The suitable examples of polyphenylene ether are poly(2,3-dimethyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-chloromethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-hydroxyethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-n-butyl-1,4-phenylene ether), poly(2-ethyl-6-isopropyl-1,4-phenylene ether), poly(2-ethyl-6-n-propyl-1,4-phenylene ether), poly(2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether), poly{2-(4'-methylphenyl)-1,4-phenylene ether}, poly(2-bromo-6-phenyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylene ether), poly(2-phenyl-1,4-phenylene ether), poly(2-chloro-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-1,4-phenylene ether), poly(2-chloro-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2-chloro-6-bromo-1,4-phenylene ether), poly(2,6-di-n-propyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-isopropyl-1,4-phenylene ether), poly(2-chloro-6-methyl-1,4-phenylene ether), poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly(2,6-dibromo-1,4-phenylene ether), poly(2,6-dichloro-1,4-phenylene ether); poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene ether), and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) etc.

#### 【0015】

In addition, copolymers having two kinds of phenol compounds used for the adjustment of above-mentioned homopolymer can also be used.

さらに例えばポリスチレンなどのビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。

これらのうち特に好ましくはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が用いられる。

#### 【0016】

変性ポリフェニレンエーテルは、上記の如きポリフェニレンエーテルを変性剤を用いて変性したものであるが、本発明の目的に沿うものであれば、この方法に限定されるものではない。

これらのポリフェニレンエーテルの変性に用いられる変性剤としては、同一分子内にエチレン性二重結合と極性基とを有する化合物があげられる。

このような変性剤としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で特に無水マレイン酸及びグリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。

これらの変性剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0017】

変性ポリフェニレンエーテルは、例えば溶媒や他樹脂の存在下、上記ポリフェニレンエーテルと変性剤とを反応させることにより得られる。

変性の方法については特に制限はなく、公知の方法、例えばロールミル、バンバリミキサー、押出機などを用いて 150~350 deg C の範囲の温度において熔融混練し、反応させる方法、あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中で加熱反応させる方法などを用いることができる。

さらに、これらの反応を容易にするために、反応系にベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタンなどのラジカル発生剤を存在させることは有

Furthermore, graft copolymer and block copolymer of above mentioned polyphenylene ether and vinyl aromatic compound, e.g., polystyrene can also be used.

Among these, poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) is preferred.

#### [0016]

The modified polyphenylene ether is the modified substance obtained by modifying the above mentioned polyphenylene ether. There are no limitations for the method.

Next, compound having ethylene double bond and polar group in the same molecule is used as modifier in order to modify the raw material.

The examples of such compound are maleic anhydride, maleic acid, maleate, maleic acid ester, maleimide and its N-substituted compound, acrylic acid, acrylate, acrylic acid ester, acrylamide, methacrylic acid, methacrylic acid ester, methacrylamide, glycidyl methacrylate etc.

The modifiers can be used independently or in combination.

#### [0017]

The modified polyphenylene ether is obtained by the reaction between polyphenylene ether and modifier in the presence of solvent and other resin.

There are no limitations regarding modification method. For example, the method of reacting after melting and kneading with the help roll mill, banbury mixer, extruder, etc. at 150 to 350°C, and the method of thermal reaction in the solvent benzene, toluene, xylene, etc.

Furthermore, in order to accelerate the reaction, benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl peroxybenzoate, azobis isobutyronitrile, azobis isovaleronitrile, 2, 3- biphenyl-2, 3- dimethyl butane or other radical generator can present in the reaction system.

効である。

好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に熔融混練する方法である。

これらの変性ポリフェニレンエーテルの中で、特に無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルが好ましく用いられる。

本発明の樹脂組成物では、(c)成分として、ポリフェニレンエーテルと変性ポリフェニレンエーテルの両方またはいずれか一方を配合すればよい。

#### 【0018】

次に、本発明の(B)成分はフェノール系酸化剤である。

この(B)成分を配合することにより、SPS が本来有する物性を保持しつつ、耐熱性、耐久性を向上させることができるのである。

フェノール系酸化剤としては、

具体的に 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、

2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、

2,6-ジ-t-ブチル-4-フェニルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-n-ノニルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-{1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ベンチルフェニル)エチル}-4,6-ジ-t-ベンチルフェニルアクリレート、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3,9-ビス〔1,1-ジ-メチル-2-(β-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル〕-2,4,8,10-テト

The preferred modification method is melting and kneading in the presence of radical generator.

From the modified syndiotactic polystyrene, specifically maleic anhydride-modified syndiotactic polystyrene is preferred.

Both polyphenylene ether and modified polyphenylene ether, or one component used as component (c), can be blended with the resin composition.

#### [0018]

Next, component (B) used in the invention is phenol oxidant.

When blended with component (B), the original properties of SPS are preserved and heat resistance, durability can be improved.

As phenol oxidant,

Concretely, 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol,

2,6-di-t-butyl-4-ethyl phenol,

2,6-di-t-butyl-4-phenyl phenol, 2,2'-methylene bis(4-methyl-6-t-butyl phenol), 2,2'-methylene bis(4-ethyl-6-t-butyl phenol), 2,2'-methylene bis(4-ethyl-6-n-nonylphenol), 4,4'-butylidene bis(3-methyl-6-t-butyl phenol), 4,4'-thiobis(3-methyl-6-t-butyl phenol), 1,1,3-tris(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl acrylate, 2-{1-(2-hydroxy-3,5-di-t-pentyl phenyl)ethyl}-4,6-di-t-pentyl phenyl acrylate, n-octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphonate-diethyl ester, triethylene glycol-bis{3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate}, 1,6-hexanediol-bis{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate}, 2,2-thio-diethylene bis{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate}, N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocyanide), 3,9-bis{1,1-di-methyl-2-(β-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propanoyl oxy)ethyl}-2,4,8,10-tetrakis spiro{5,5} undecane, N,N'-bis{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoyl}hydrazine, pentaerythritol-tetrakis{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate}, 2,4-bis(n-octyl thio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl aniline)-1,3,5-triazine, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene, tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl)-isocyanurate,

ラキオサスピロ〔5,5〕ウンデカン、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイト、トリス(4-*t*-ブチル-2,6-ジ-メチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレイト等が挙げられる。

これらの中で特に、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレンジリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,9-ビス〔1,1-ジ-メチル-2-(β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル〕-2,4,8,10-テトラキオサスピロ〔5,5〕ウンデカン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイトが好ましい。

【0019】

次に、本発明の(C)成分は無機充填剤である。

無機充填剤としては、(A)(a)成分であるスチレン系樹脂との接着性を高めるために、カップリング剤で表面処理を施したものが好ましく用いられる。

ここで無機充填剤には、繊維状、粒状、粉状等、様々なものがある。

繊維状充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。

具体的に、ウイスキーとしてはホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等、セラミック繊維とし

tris(4-*t*-butyl-2,6-di-methyl-3-hydroxy benzyl)isocyanurate, etc.

Among these, specifically 2,2'-methylene bis(4-methyl-6-*t*-butyl phenol), 4,4'-thio bis(3-methyl-6-*t*-butyl phenol), 2-[1-(2-hydroxy-3,5-di-*t*-pentyl phenyl)ethyl]-4,6-di-*t*-pentyl phenyl acrylate, *n*-octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, triethylene glycol-bis{3-(3-*t*-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate}, N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy-hydrocyanide), 3,9-bis{1,1-dimethyl-2-[β-(3-*t*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propanoyloxy]ethyl}-2,4,8,10-tetrakis spiro{5,5}undecane, pentaerythrityl-tetrakis{3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate}, 2,4-bis-(*n*-octyl thio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-*t*-butyl aniline)-1,3,5-triazine, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy benzyl)benzene, tris-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy benzyl)-isocyanurate, are preferred.

[0019]

Next, component (C) of this invention is inorganic filler.

As inorganic filler, in order to increase the adhesiveness of styrene resin, the surface treatment by coupling agent is desirable.

As inorganic filler, fibrous, particle, powdered substance can be used.

As fibrous filler, glass fiber, carbon fiber, whisker, ceramic fiber, metal fiber etc. are mentioned.

Precisely, boron, alumina, silica, silicon carbide, etc. are used as whisker, gypsum, potassium titanate, magnesium sulfate,

てはセッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅、アルミニウム、鋼等がある。

ここで、充填剤の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状のもの、ウィスカーがある。

集束切断状の場合、長さが 0.05~50mm、繊維径が 5~20 $\mu$  m のものが好ましい。

また、クロス状、マット状の場合、長さが 1mm 以上、好ましくは 5mm 以上が好ましい。

#### 【0020】

一方、粒状、粉状充填剤としては、例えばタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ等が挙げられる。

これら充填剤の中では特にガラス充填剤、例えばガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロービング、ガラスマット、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズが好ましい。

#### 【0021】

また、表面処理した無機充填剤としては、通常表面処理に用いられるカップリング剤、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等を用いて上記の如き無機充填剤を表面処理したものである。

このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(1,1-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピル-トリ(2-メトキシ-エトキシ)シラン、N-メチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルト

magnesium oxide as ceramic fiber, and copper, aluminum, steel etc., as metal fiber.

The shape of the filler can be cross type, mat type, converging cut shape, short fiber, filament type, and whisker.

In case of converging cut shape, the preferred length is 0.05 - 50 mm, fiber diameter is 5 - 20 $\mu$  m.

In addition, in case of cross, mat type shape, the length is atleast 1 mm, preferably atleast 5mm.

#### [0020]

On the other hand, the examples of particle and powdered filler are talc, carbon black, graphite, titanium dioxide, silica, mica, calcium carbonate, calcium sulfate, barium carbonate, magnesium carbonate, magnesium sulfate, barium sulfate, oxysulfate, tin oxide, alumina, porcelain clay, silicon carbide, metal powder, glass powder, glass flake, glass beads etc.

Amongst the all, glass filler, e.g., glass filament, glass fiber, glass robbing, glass mat of these filler, glass powder, glass flake, glass beads are preferred.

#### [0021]

The coupling agent used for the surface treatment of above mentioned inorganic filler can be selected from well-known silane-coupling agent and titanium-coupling agent.

The examples of silane coupling agent are triethoxysilane, vinyl tris( $\beta$ -methoxy ethoxy) silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxysilane,  $\beta$ -(1,1-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -mercapto propyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -chloropropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyl-tris (2-methoxy-ethoxy)silane, N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane, N-vinyl benzyl- $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane, triaminopropyl trimethoxysilane, 3-ureidopropyl trimethoxysilane, 3-(4,5-dihydro imidazole) propyl triethoxysilane, hexamethyl disilazane, N,O- (bis trimethylsilyl) amide, N, N- bis (trimethylsilyl) urea etc.

リメトキシシラン,3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン,3-4,5 ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン,ヘキサメチルジシラザン,N,O-(ビストリメチルシリル)アミド,N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。

これらの中で好ましいのは、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン,N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン, $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン, $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン,エポキシシランである。

#### [0022]

また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート,イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート,イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート,テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート,テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート,テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート,ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート,ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート,イソプロピルトリオクタノイルチタネート,イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート,イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート,イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート,イソプロピルトリクミルフェニルチタネート,イソプロピルトリ(N-アミドエチル,アミノエチル)チタネート,ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート,ジイソステアロイルエチレンチタネートなどがあげられる。

これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ(N-アミドエチル,アミノエチル)チタネートである。

#### [0023]

このようなカップリング剤を用いて前記充填剤の表面処理を行うには、通常の公知の方法によればよく、特に制限はない。

例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填剤に塗布するサイジング処理、あるいはヘンシェルミキサー,スーパーミキサー,レーディゲミキサー,V型ブレンダー-などを用い

Amongst these, the preferred ones are aminosilane and epoxy silane, e.g.,  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl trimethoxysilane, etc.

#### [0022]

In addition, the examples of titanium coupling agent are isopropyl triisostearoyl titanate, isopropyl tridodecyl benzene sulfonyl titanate, isopropyl tris (dioctyl pyrophosphate) titanate, tetraisopropyl bis (dioctyl phosphite) titanate, tetraoctyl bis (di tridecyl phosphite) titanate, tetra (1,1 -diallyloxymethyl -1-butyl ) bis (ditridecyl ) phosphite titanate, bis (dioctyl pyrophosphate ) oxy acetate titanate, bis (dioctyl pyrophosphate ) ethylene titanate, isopropyl trioctanoyl titanate, isopropyl dimethacrylic isostearoyl titanate, isopropyl isostearoyl di acrylic titanate, isopropyl tri (dioctyl phosphate ) titanate, isopropyl tricumyl phenyl titanate, isopropyl triamino(N-amideethyl, aminoethyl) titanate, dicumyl phenyl oxy acetate titanate, diisostearoyl ethylene titanate etc.

Isopropyl tri(N-amide ethyl, aminoethyl)titanate is preferred amongst the all.

#### [0023]

There are no restrictions regarding the surface treatment by the above mentioned inorganic filler. The common method can be adopted easily.

For example, sizing treatment where organic solvent or suspension of coupling agent is applied on the filler as sizing agent, or dry mixing using henschel mixer, supermixer, loedige mixer, V type blender, etc., spray method, integral blend method, dry concentrate method, etc. These can be



ての乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理、乾式混合、スプレー法により行うことが望ましい。

また、上記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。

このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系等の重合体が挙げられる。

#### 【0024】

本発明の(1)の樹脂組成物は、前述の(A)(a)成分であるポリスチレン系重合体 100 重量部に、前述の(B)成分 0.005~5.0 重量部、好ましくは 0.01~3.0 重量部を配合してなる樹脂組成物である。

ここで、(B)成分の配合量が 0.005 重量部未満であると、十分な酸化防止効果が得られず樹脂組成物の耐熱性、耐久性等の向上が見られず、また、5.0 重量部を越えると経済的に不利になるばかりでなく、酸化防止剤のブリードの発生、機械的強度、耐熱性、外観等に悪化等が起こり好ましくない。

#### 【0025】

本発明の(2)の樹脂組成物は、前述の(A)(a)成分であるポリスチレン系重合体 1~99 重量%、好ましくは 5~95 重量%、さらに好ましくは 20~80 重量%に、前述の(A)(b)成分 99~1 重量%、好ましくは 95~5 重量%、さらに好ましくは 80~20 重量%の割合で配合してなる樹脂 100 重量部に、前述の(B)成分であるフェノール系酸化防止剤 0.005~5.0 重量部、好ましくは 0.01~3.0 重量部を配合してなる樹脂組成物である。

ここで、(A)(a)成分と(A)(b)成分の添加割合では、(b)成分の添加量が 1 重量%未満では添加による物性向上等の効果が得られず、また 99 重量%を越えると(a)成分のスチレン系重合体による機械的強度、耐熱性等の優れた特性が十分に期待できないという問題がある。

また、(B)成分の配合量は(1)の樹脂組成物と同様の理由で特定されたものである。

#### 【0026】

本発明の(3)の樹脂組成物は、前述の(A)(a)成分であるスチレン系重合体 99.9~90.0 重量%、

selected on the basis of the shape of the filler. But sizing treatment, dry mixing, and spray method are preferred.

In addition, with above-mentioned coupling agent glass film forming substance can also be used.

There are no restrictions regarding film forming substance, e.g., polymers of polyester, urethane, epoxy, acrylic, vinyl acetate, polyether, etc. can be used.

#### 【0024】

The (1) resin composition of the invention is formed by blending 100 parts by weight (A) component (a) polystyrene polymer with 0.005 to 5.0 parts by weight, preferably 0.01 to 3.0 parts by weight component (B).

When amount of component (B) is less than 0.005 parts by weight, the antioxidation results are unsatisfactory, and improvement in heat resistance, durability, etc. cannot be seen. If it exceeds 50 parts by weight, it is not cost effective, and problems, e.g., antioxidant bleed, low mechanical strength, heat resistance, appearance, etc. are observed.

#### 【0025】

The (2) resin composition is formed by blending 1 to 99% by weight, preferably 5 to 95% by weight, and most preferred 20 to 80% by weight above mentioned (A) component polystyrene polymer, 99 to 1% by weight, preferably 95 to 5% by weight, and most preferred 80 to 20% by weight (A) component (b), with 0.005 to 5.0 parts by weight, preferably 0.01 to 3.0 parts by weight component (B) phenol oxidants.

If the amount of (A) component (a) and (A) component (b) is less than 1% by weight, the physical properties are not improved. If exceeds 99% by weight, the outstanding properties, e.g., mechanical strength, heat resistance, etc. cannot be observed by styrene polymer.

In addition, the amount of component (B) is specified similarly as (1) resin composition.

#### 【0026】

The (3) resin composition is formed by blending 99.9 to 90.0% by weight, preferably 99.5 to 92% by weight styrene

好ましくは 99.5~92.0 重量%と前述の(A)(c)成分 0.1~10.0 重量%、好ましくは 0.5~8.0 重量%を配合してなる樹脂 100 重量部に、(B)成分 0.005~5.0 重量部、好ましくは 0.01~3.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物である。

ここで、(A)(a)成分と(A)(c)成分の配合割合で、(c)成分の配合量が 0.1 重量%未満であると(c)成分の配合による靱性改良の効果が不十分であり、また 10.0 重量%を越えると(a)成分の結晶性を低下させ、得られる組成物の耐熱性、成形性等が低下し好ましくない。

また、(B)成分の配合量は(1)の樹脂組成物と同様の理由で特定されたものである。

#### 【0027】

さらに、本発明の(4)の樹脂組成物は、前述の(A)(a)成分であるスチレン系重合体 1~99 重量%、好ましくは 5~95 重量%、さらに好ましくは 20~80 重量%に、前述の(A)(b)成分 99~1 重量%、好ましくは 95~5 重量%、さらに好ましくは 80~20 重量%の割合で配合してなる樹脂 100 重量部に対して、前述の(A)(c)成分を 0.1~10.0 重量部、好ましくは 0.5~8.0 重量部添加し、さらにこのように配合した樹脂 100 重量部に(B)成分 0.005~5.0 重量部、好ましくは 0.01~3.0 重量部を配合してなるポリスチレン系樹脂組成物である。

ここで、(A)(a)成分と(A)(b)成分の添加割合では、(b)成分の添加量が 1 重量%未満では添加による物性向上等の効果が得られず、また 99 重量%を越えると(a)成分のスチレン系重合体による機械的強度、耐熱性等の優れた特性が十分に期待できないという問題がある。

また、(A)(c)成分の配合量が(A)(a)成分と(A)(b)成分の合計 100 重量部に対して、0.1 重量部未満であると(c)成分の配合による靱性改良の効果が不十分であり、また 10.0 重量部を越えると(a)成分の結晶性を低下させ、得られる組成物の耐熱性、成形性等が低下し好ましくない。

また、(B)成分の配合量は(1)の樹脂組成物と同様の理由で特定されたものである。

#### 【0028】

次いで、本発明の(5)の樹脂組成物は、上記の(1)、(2)、(3)あるいは(4)の樹脂組成物 100 重量部に対して前述(C)成分を 1~350 重量部、好ましくは 5~200 重量部配合してなる樹脂組成物である。

polymer and 0.1 to 10.0% by weight, preferably 0.5 to 8.0% by weight (A) component (c), with 0.005 to 5.0 parts by weight, preferably 0.01 to 3.0 parts by weight component (B).

If the amount of (A) component (c) is less than 0.1% by weight, the results of toughness are unsatisfactory. If exceeds 100% by weight, the crystallinity of component (a) is decreased, and properties, e.g., heat resistance, moldability, etc. are affected.

In addition, the amount of component (B) is specified similarly as (1) resin composition.

#### [0027]

Furthermore, the resin composition (4) is formed by blending (c) 0.1 to 10.0% by weight, preferably 0.5 to 8.0 parts by weight to (A) (a) 1 to 99% by weight, preferably 5 to 95% by weight, most preferred 20 to 80% by weight styrene polymer and 99 to 1% by weight, 95 to 5% by weight (A)(b), with 0.005 to 5.0 parts by weight, preferably 0.01 to 3.0 parts by weight component (B).

If the amount of (A) component (a) and (A) component (b) is less than 1% by weight, the physical properties are not improved. If exceeds 99% by weight, the outstanding properties, e.g., mechanical strength, heat resistance, etc. cannot be observed by styrene polymer.

If the amount of (A) component (c) is less than 0.1% by weight with respect to total amount of 100 parts by weight of (A) component (a) and (A) component (b), the results of toughness are unsatisfactory. If exceeds 100% by weight, the crystallinity of component (a) is decreased, and properties, e.g., heat resistance, moldability, etc. are affected.

In addition, the amount of component (B) is specified similarly as (1) resin composition.

#### [0028]

Next, the resin composition (5) is formed by blending 1 to 350 parts by weight, preferably 5 to 200 parts by weight above mentioned component (C) with respect to 100 parts by weight of composition (1), (2), (3), and (4).

である。

ここで、(C)成分の配合量が1重量部未満であると、耐熱性、剛性、耐衝撃性等の改善の充分な効果が認められず、また350重量部を越えると分散性が悪化して、成形が困難となり好ましくない。

【0029】

さらに、本発明では、上記(C)無機充填剤に加えて有機充填剤も添加することができる。

ここで、有機充填剤としては、有機合成繊維、天然植物繊維等が挙げられる。

有機合成繊維の具体例としては、全芳香族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維等が挙げられる。

【0030】

また、本発明の樹脂組成物に、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種の添加成分、例えば造核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤、発砲剤、顔料、カーボンブラック、加工助剤、金属石鹸等を添加することができる。

【0031】

本発明の樹脂組成物は、上記の如き成分を上記の割合で配合された組成物であり、配合方法等に特に制限は無く、通常行われている公知の方法、例えば各成分を特定割合で溶融混練する方法等により製造することができる。

このようにして、製造される本発明の樹脂組成物は、従来のSPS樹脂に比較して本来の機械的強度等の特性を保持しつつ、著しく耐熱性、耐久性が向上した樹脂組成物である。

【0032】

次の本発明を実施例及び比較例により、詳しく説明する。

なお、実施例及び比較例で得られたペレットあるいは形成された試験片について次に示す物性を以下の方法にて測定した。

(1)ペレットのMI：JIS K7210に準拠(300 deg C、2.16kgにて測定)

(2)試験片の引張強さ：JIS K7113に準拠

(3)試験片のYI：JIS K7203に準拠

If the amount of component (c) is less than 1 part by weight, the improvement results of heat resistance, rigidity, impact resistance, etc., are unsatisfactory. If exceeds 350 parts by weight, the dispersibility becomes bad, and it is very difficult to carry out molding.

[0029]

Furthermore, organic filler can be added to (C) inorganic filler.

Here, organic synthetic fiber, natural plant fiber etc., can be used as organic filler.

The examples of organic synthetic fiber are aromatic polyamide fiber, polyimide fiber etc.

[0030]

In addition, the resin composition can be blended with our additive agents, e.g., inorganic filler, nucleating agent, antioxidant, ultraviolet absorbent, plasticizer, mold release, antistatic agent, colorant, flame retardant, carbon black, processing material, metallic soap, etc. in the range that does not affect the objective of the invention.

[0031]

The resin composition of the invention is the resin obtained by blending the above mentioned components in the above-mentioned range. The common method, e.g., the method of mixing and blending the components in specified range, can be adopted easily.

The prepared resin composition has improved heat resistance, durability, original mechanical strength, etc. as compared to conventional SPS resin.

[0032]

Hereinafter, the invention is explained with the help of embodiments and comparative examples.

Furthermore, the pellets obtained from embodiments and comparative example, and the methods used to determine the physical properties of the test sample are as follows.

(1) MI of pellets : in accordance with JIS K7210 (measured at 300°C, 2.16 kg)

(2) Tensile strength of test sample : in accordance with JIS K7113

(3) YI of test sample : in accordance with JIS K7203

## (4)試験片の長期耐熱性

150 deg C で 1000 時間保持後、引張強さ、その保持率及び試験片の YI

なお、ここで引張強さの保持率は、次式から導かれる。

引張強さの保持率(%)=(高温処理後の引張強さ)/(高温処理前の引張強さ)×100

【0033】

## 製造例 1(SPS の製造)

2 リットルの反応容器に、精製スチレン 1.0 リットル、トリエチルアルミニウム 1 ミリモルを加え、80 deg C に加熱したのち、予備混合触媒〔ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド 90 マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 90 マイクロモル、トルエン 29.1 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 1.8 ミリモル〕16.5 ミリリットルを添加し、80 deg C で 5 時間重合を行った。

反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥して重合体 380g を得た。

この重合体の重量平均分子量を、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130 deg C でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、400,000 であった。

また、重量平均分子量/数平均分子量は 2.60 であった。

さらに、融点及び <sup>13</sup>C-NMR 測定により、この重合体は SPS であることを確認した。

【0034】

## 製造例 2(変性ポリフェニレンエーテルの製造)

ポリフェニレンエーテル(固有粘度 0.47 デシリットル/g, クロロホルム中, 25 deg C)1kg, 無水マレイン酸 60g, ラジカル発生剤として 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン〔日本油脂(株)製, ノフマーBC, 商品名〕10g をドライブレンドし、30mm 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数 200rpm, 設定温度 300 deg C で熔融混練を行った。

この際樹脂温度は約 330 deg C であった。

## (4) prolonged heat resistivity of test sample

Tensile strength, retention, and YI of test sample after keeping at 150°C for 1000 hrs.

Furthermore, retention of tensile strength is calculated from the following formula.

Retention of tensile strength (%) = (tensile strength after high temperature treatment) / (tensile strength before high temperature treatment) X 100

[0033]

## Preparation method example 1 (Production of SPS )

After adding 1.0 liter purified styrene, 1 millimole triethyl aluminum to 2-liter reactor, it was heated at 80°C. 16.5 ml premixed catalyst (90 micromole pentamethyl cyclopentadienyl titanium trimethoxide, 90 micromole dimethyl anilinium tetra(pentafluorophenyl)borate, 29.1 millimole toluene, 1.8 millimole triisobutyl aluminum) was added, and polymerization was carried out for 5 hrs. at 80°C.

After the completion of the reaction, the product was washed repeatedly with methanol, dried, and 380g polystyrene was obtained.

The weight average molecular weight of the polymer was measured to be 400,000 by gel permeation chromatography as 1, 2,4 -trichlorobenzene.

In addition, weight average molecular weight/number-average molecular weight was 2.60.

Furthermore, the polymer was confirmed as SPS with the help of melting point and <sup>13</sup>C-NMR.

[0034]

## Preparation method example 4 (Production of modified polyphenylene ether)

1 kg polyphenylene ether (intrinsic viscosity 0.47 dl/g in chloroform at 25°C), 60g maleic anhydride, 10 g 2,3-dimethyl-2,3- biphenyl butane (NOF Corporation, Nofmer BC ) as radical generator were dry blended with the help of 30 mm biaxial extruder at screw rotation of 200 rpm. It was melted and kneaded at preset temperature of 300°C.

In this case, resin temperature was approximately 330°C.

ストランドを冷却後ペレット化し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル 1g をエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後 IR スペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。

この際、変性率は 2.0 重量%であった。

【0035】

#### 実施例 1

製造例 1 の SPS(重量平均分子量 400,000、重量平均分子量/数平均分子量 2.60)100 重量部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(アデカ・アーガス社製,商品名 AO-20)0.3 重量部を配合してヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、二軸押出機にてシリンダー温度 300 deg C で熔融混練を行い、ペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って試験片を得た。

得られたペレット及び試験片についてその物性を測定した。

結果を第 1 表に示す。

【0036】

#### 実施例 2

実施例 1 において、酸化防止剤として 4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)(アデカ・アーガス社製,商品名 AO-40)を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0037】

#### 実施例 3

実施例 1 において、酸化防止剤として 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)(住友化学社製,商品名 スミライザー MDP-S)を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

Maleic anhydride-modified polyphenylene ether was obtained after pelletizing and cooling the strands.

After dissolving 1 g of obtained modified polyphenylene ether in ethyl benzene, it was reprecipitated in methanol. The recovered polymer was Soxhlet extruded with methanol, dried, and modification % was measured by intensity and titrimetric determination of carbonyl absorption of IR spectrum

In this case, modification % was 2.0% by weight.

[0035]

#### Embodiment 1

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 0.3 parts by weight pentaerythrityl-tetrakis{3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate} (Adeka Argus Co. make and tradename AO-20) as antioxidant with respect to 100 parts by weight SPS(weight average molecular weight 400,000, weight average molecular weight/number-average molecular weight 2.60 )obtained from example 1, it was pelletized by biaxial extruder by melting and kneading at cylinder temperature 300°C.

The test sample was prepared by injection molding using pellets.

The physical properties of pellets and test sample were determined.

Result is shown in Table 1.

[0036]

#### Embodiment 2

It was pelletized same as embodiment 1, except using 4,4'-thiobis(3-methyl-6-*t*-butylphenol) ((Adeka Argus Co. make and tradename AO-40) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0037]

#### Embodiment 3

It was pelletized same as embodiment 1, except using 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-*t*-butyl phenol) (Sumitomo Chemical Co. Ltd.) as antioxidant.

結果を第 1 表に示す。

【0038】

実施例 4

実施例 1 において、酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名 Irg1076)を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び試験片を得た。結果を第 1 表に示す。)

【0039】

実施例 5

実施例 1 において、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(商品名 Irg1010)を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0040】

比較例 1

実施例 1 において、酸化防止剤を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0041】

実施例 6

製造例 1 の SPS(重量平均分子量 400,000、重量平均分子量/数平均分子量 2.60)80 重量%及びゴム状弾性体として SEBS〔シェル化学(株)製、商品名 KratonG-1651〕20 重量%を配合して 100 重量部として、それに対して、酸化防止剤として 2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン(商品名 Irg565)0.3 重量部を配合してヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、二軸押出機にてシリンダー温度 300 deg C で熔融混練を行い、ペレット化した。

得られたペレットを用い、射出成形を行って試験片を得た。

得られたペレット及び試験片についてその物性を測定した。

Result is shown in Table 1.

[0038]

Embodiment 4

It was pelletized same as embodiment 1, except using n-octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (tradename Irg1076) as antioxidant. Result is shown in Table 1.

[0039]

Embodiment 5

It was pelletized same as embodiment 1, except using pentaerythrityl-tetrakis {3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate}(tradename Irg1010) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0040]

Comparative Example 1

It was pelletized same as embodiment 1 without using antioxidant used in embodiment 1.

Result is shown in Table 1.

[0041]

Embodiment 6

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 0.3 parts by weight 2,4-bis(n-octyl thio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl aniline)-1,3,5-triazine (tradename Irg565) as antioxidant with respect to 100 parts by weight SPS(weight average molecular weight 400,000, weight average molecular weight/number-average molecular weight 2.60)obtained from example 1 and 20% by weight rubber elastomer SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651), it was pelletized by biaxial extruder by melting and kneading at cylinder temperature 300°C.

The test sample was prepared by injection molding using pellets.

The physical properties of pellets and test samples were determined.

結果を第 1 表に示す。

【0042】

#### 実施例 7

実施例 6 において、酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名 Irg1076)を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてペレット及び試験片を得た。結果を第 1 表に示す。

【0043】

#### 実施例 8

実施例 6 において、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(商品名 Irg1010)を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0044】

#### 実施例 9

実施例 6 において、酸化防止剤として N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナアミド)(商品名 Irg1098)を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0045】

#### 実施例 10

実施例 6 において、酸化防止剤として 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート(住友化学社製,商品名スミライザーGS)を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0046】

#### 比較例 2

実施例 6 において、酸化防止剤を使用しなかったこと以外は実施例 6 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

Result is shown in Table 1.

[0042]

#### Embodiment 7

It was pelletized same as embodiment 6, except using antioxidant n-octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (tradename Irg1076). Result is shown in Table 1.

[0043]

#### Embodiment 8

It was pelletized same as embodiment 6, except using pentaerythrityl-tetrakis{3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate}(tradename Irg1010) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0044]

#### Embodiment 9

It was pelletized same as embodiment 6, except using N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocyanide) (tradename Irg1098) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0045]

#### Embodiment 10

It was pelletized same as embodiment 6, except using 2-[1-(2-hydroxy-3,5-di-t-pentyl phenyl) ethyl]-4,6-di-t-pentyl phenyl acrylate(Sumitomo Chemical Co. Ltd., Sumilyzer-G) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0046]

#### Comparative Example 2

It was pelletized same as embodiment 6 without using antioxidant used in embodiment 6.

ト及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0047】

#### 実施例 11

製造例 1 の SPS(重量平均分子量 400,000、重量平均分子量/数平均分子量 2.60)90 重量%及びゴム状弾性体として SEBS (シェル化学(株)製、商品名 KratonG-1651)10 重量%を配合して 100 重量部として、それに対して、製造例 2 で得られた変性ポリフェニレンエーテル 3 重量部を添加したもの 100 重量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコール-ビス (3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名 Irg245)0.3 重量部を配合してヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、二軸押出機にてシリンダー温度 300 deg C で熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行って試験片を得た。得られたペレット及び試験片についてその物性を測定した。結果を第 1 表に示す。)

【0048】

#### 実施例 12

実施例 11 において、酸化防止剤として *n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名 Irg1076)を使用したこと以外は実施例 11 と同様にしてペレット及び試験片を得た。結果を第 1 表に示す。)

【0049】

#### 実施例 13

実施例 11 において、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス (3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (商品名 Irg1010)を使用したこと以外は実施例 11 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0050】

#### 実施例 14

実施例 11 において、酸化防止剤として 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名 Irg1330)を使用したこと以外は実施例 11 と同様にし

Result is shown in Table 1.

[0047]

#### Embodiment 11

After carrying out dry blending with the help of henschel mixer adding 3 parts by weight of modified polyphenylene ether obtained from example 2, with respect to 100 parts by weight of 90% by weight SPS (weight average molecular weight 400,000, weight average molecular weight/number-average molecular weight 2.60 )obtained from example 1 and 10% by weight rubber elastomer SEBS (Shell Chemicals Co. Ltd, KratonG-1651), it was pelletized by biaxial extruder by melting and kneading at cylinder temperature 300°C. The physical properties of pellets and test samples were determined. Result is shown in Table 1.

[0048]

#### Embodiment 12

It was pelletized same as embodiment 11, except using *n*-octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl propionate (tradename Irg1076 ) as antioxidant. Result is shown in Table 1.

[0049]

#### Embodiment 13

It was pelletized same as embodiment 11, except using pentaerythrityl-tetrakis(3-(3,5-di-*t*-butyl-4- hydroxyphenyl ) propionate) (tradename Irg1010 ) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0050]

#### Working Example 14

It was pelletized same as embodiment 11, except using 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy benzyl)benzene (tradename Irg1330 ) as antioxidant.



てペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0051】

実施例 15

実施例 11 において、酸化防止剤として 3,9-ビス〔1,1-ジ-メチル-2-(β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル〕-2,4,8,10-テトラキオサスピロ〔5,5〕ウンデカン(アデカ・アーガス社製,商品名 AO-80)を使用したこと以外は実施例 11と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0052】

比較例 3

実施例 11 において、酸化防止剤を使用しなかったこと以外は実施例 11 と同様にしてペレット及び試験片を得た。

結果を第 1 表に示す。

【0053】

【表 1】

Result is shown in Table 1.

[0051]

Working Example 15

It was pelletized same as embodiment 11, except using 3,9-bis〔1,1-di-methyl-2-〔β-(3-*t*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propanoyl oxy〕ethyl〕-2,4,8,10-tetrakis spiro〔5,5〕undecane (Adeka Argus Co., tradename AO-80) as antioxidant.

Result is shown in Table 1.

[0052]

Comparative Example 3

It was pelletized same as embodiment 11 without using antioxidant used in embodiment 11.

Result is shown in Table 1.

[0053]

[Table 1]

	Pellets	Test Sample	
	MI (g/10min)	Tensile strength (Mpa)	YI
Embodiment 1	2.9	50	6
Embodiment 2	2.7	49	6
Embodiment 3	2.6	51	7
Embodiment 4	2.7	48	6
Embodiment 5	2.5	49	7
Comparative example 1	8.7	35	13
Embodiment 6	2.4	38	5
Embodiment 7	2.3	37	6
Embodiment 8	2.3	39	5
Embodiment 9	2.2	39	5
Embodiment 10	2.4	38	6

Comparative example 2	7.8	27	15
Embodiment 11	1.9	130	21
Embodiment 12	1.7	130	20
Embodiment 13	1.8	129	20
Embodiment 14	1.7	129	21
Embodiment 15	1.8	130	21
Comparative Example 3	5.3	110	29

【0054】

[0054]

【表 2】

[Table 2]

Table 1 (continued)

	Prolonged heat resistance of test sample		
	Tensile strength (Mpa)	Tensile strength retention (%)	YI
Embodiment 1	47	94	7
Embodiment 2	44	90	7
Embodiment 3	46	90	7
Embodiment 4	48	100	7
Embodiment 5	49	100	7
Comparative example 1	Crack are found	Non-measurable	Atleast 40
Embodiment 6	34	90	7
Embodiment 7	37	100	6
Embodiment 8	38	97	7
Embodiment 9	39	100	6
Embodiment 10	36	95	6
Comparative example 2	Crack are found	Non-measurable	Atleast 40
Embodiment 11	130	100	23
Embodiment 12	129	99	21
Embodiment 13	129	100	21
Embodiment 14	130	101	22
Embodiment 15	128	98	23
Comparative Example 3	73	66	Atleast 50

【0055】

## 【発明の効果】

以上の如く、本発明の樹脂組成物は、SPS が本来有する耐水性、耐衝撃性、機械的強度等を保持しつつ、著しく耐熱性、耐久性の向上した樹脂組成物である。

したがって、本発明の樹脂組成物は、特に耐熱性、耐久性を要求される製品、具体的に機械部品、電気、電子部品、フィルム、繊維等の各種の成形品の材料等として様々な用途に有効な利用が期待される。

[0055]

## [Result of the Invention]

The resin composition of the invention possesses original properties, e.g., water resistance, impact resistance, mechanical strength, etc. of SPS, and has improved heat resistance and durability.

Therefore, resin composition of the invention is widely used for the molded articles where heat resistance and durability is required, specifically, machinery components, electrical and electronic components, film, fiber, etc.